

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/42371 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C09C 1/00,  
3/08, 3/12, C09D 7/12

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; 25, quai Paul Doumer,  
F-92400 Courbevoie (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03393

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international:  
5 décembre 2000 (05.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/15404 7 décembre 1999 (07.12.1999) FR

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-  
DIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie,  
F-17041 La Rochelle (FR).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement):  
BOUSSEAU, Jean-Noël [FR/FR]; 31, rue de la Solidarité,  
F-75019 Paris (FR). CASTAING, Jean-Christophe  
[FR/FR]; 30, rue Pradier, F-75019 Paris (FR). DORGET,  
Michel [FR/FR]; 16, avenue de Cambrai, F-75019 Paris  
(FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION BASED ON A RARE-EARTH SULFIDE, WITH AN ORGANIC RADICAL ON THE SURFACE  
AND ITS USE AS A COLORED PIGMENT, ESPECIALLY IN PAINTS

(54) Titre: COMPOSITION A BASE D'UN SULFURE DE TERRE RARE PRESENTANT UN GROUPEMENT ORGANIQUE  
EN SURFACE, SON UTILISATION COMME PIGMENT COLORE NOTAMMENT DANS LES PEINTURES

(57) Abstract: The invention relates to a composition which is based on a rare-earth sulfide and to its use as a colored pigment, especially in paints. The composition comprises a support which is based on a rare-earth sulfide and which contains at least one alkaline and/or alkaline-earth element, at least part of which is included in the crystalline network of said sulfide; and a layer which at least partially coats the support and which is based on at least one oxide which may have OH radicals on the surface. The invention is characterized in that the composition has on its surface groups from the deposit on the coated support comprising at least one compound chosen from the following: water-insoluble fatty alcohols, water-insoluble aliphatic amines, silanes comprising an alkoxyated radical, epoxy-functionalized silazanes or polyorganosiloxanes. The inventive composition is produced according to a method in which the coated support is brought into contact with at least one of the aforementioned compounds, a condensation reaction is carried out on the support and the resulting composition is separated from the reaction medium.

(57) Abrégé: L'invention concerne une composition à base d'un sulfure de terre rare et son utilisation comme pigment coloré notamment dans les peintures. La composition comprend un support à base d'un sulfure de terre rare qui contient au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux dont une partie au moins est incluse dans le réseau cristallin dudit sulfure; une couche enrobant au moins en partie ledit support et à base d'au moins un oxyde susceptible de présenter des groupements OH de surface; et elle est caractérisée en ce qu'elle présente sur sa surface des groupements issus du dépôt sur le support enrobé d'au moins un composé choisi parmi les alcools gras insolubles dans l'eau, les amines aliphatiques insolubles dans l'eau, les silanes comprenant un groupement alcoxyté, les silazanes ou les polyorganosiloxanes époxyfonctionnalisés. Cette composition est préparée par un procédé dans lequel on met en contact le support enrobé avec au moins un composé précité; ce par quoi on effectue une réaction de condensation du composé sur le support et on sépare la composition obtenue du milieu de réaction. 2

WO 01/42371 A1

**COMPOSITION A BASE D'UN SULFURE DE TERRE RARE PRESENTANT  
UN GROUPEMENT ORGANIQUE EN SURFACE, SON UTILISATION  
COMME PIGMENT COLORE NOTAMMENT DANS LES PEINTURES**

**RHODIA TERRES RARES**

La présente invention concerne une composition à base d'un sulfure de terre rare sur la surface duquel a été déposé un groupement organique, et son utilisation comme pigment coloré notamment dans les peintures.

Les pigments minéraux de coloration sont largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques. Cependant, la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments rouges à base de séléniure de cadmium et/ou de sulfoséléniure de cadmium, et pour lesquels des substituts à base de sulfures de terres rares ont déjà été proposés par la Demanderesse. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrits dans EP-A-545746.

Ces nouveaux pigments se sont avérés être des substituants particulièrement utiles. Toutefois, il apparaît intéressant d'améliorer encore leurs propriétés. Ainsi, la tenue thermique, la durabilité mesurée par la résistance aux acides ou la résistance aux ultraviolets font partie de ces propriétés. Par ailleurs, il existe aussi un besoin en pigments susceptibles de pouvoir être utilisés dans des peintures. Les pigments connus pour peintures subissent généralement des traitements fixant des produits organiques du type hydrophobe sur leur surface, mais ces produits ont tendance à se solubiliser dans la peinture et à migrer aux interfaces du feuillet ou du film de peinture quand celui-ci est séché ce qui peut entraîner un décollement de ce film.

L'objet de l'invention est donc la mise au point de compositions du type pigment adaptées à l'utilisation en peinture.

Un autre objet de l'invention est de fournir des compositions pigmentaires qui présentent de bonnes propriétés en ce qui concerne la tenue thermique ou la durabilité dans leur milieu d'application, par exemple dans les peintures ou dans les plastiques.

Dans ce but, la composition selon l'invention est du type comprenant un support à base d'un sulfure de terre rare qui contient au moins un élément alcalin et/ou alcalino-

terreux dont une partie au moins est incluse dans le réseau cristallin dudit sulfure; une couche enrobant au moins en partie ledit support et à base d'au moins un oxyde susceptible de présenter des groupements OH de surface; et elle est caractérisée en ce qu'elle présente sur sa surface des groupements issus du dépôt sur le support enrobé d'au moins un composé choisi parmi les alcools gras insolubles dans l'eau, les amines aliphatiques insolubles dans l'eau, les silanes comprenant un groupement alcoxylé, les silazanes ou les polyorganosiloxanes époxyfonctionnalisés.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une telle composition qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en contact le support enrobé avec au moins un composé précité; ce par quoi on effectue une réaction de condensation du composé sur le support;
- on sépare la composition obtenue du milieu de réaction.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

La composition de l'invention comporte deux constituants principaux, le support enrobé et le groupement en surface de celui-ci. Ces deux constituants vont maintenant être décrits successivement.

Comme indiqué plus haut, le support est à base d'un sulfure de terre rare qui contient au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux dont une partie au moins est incluse dans le réseau cristallin dudit sulfure.

On pourra se référer à ce sujet à l'enseignement de la demande de brevet européen EP-A-545746. On peut rappeler que l'élément alcalin peut être choisi notamment parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Bien entendu, le sulfure peut comprendre plusieurs éléments alcalins ou alcalino-terreux.

Selon une variante, l'élément alcalin ou alcalino-terreux est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

Le sulfure peut être plus particulièrement un sesquisulfure.

Le sesquisulfure peut posséder notamment une structure cristallographique cubique de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , qui présente des lacunes au niveau du réseau des cations; cette structure lacunaire peut être symbolisée en donnant aux sesquisulfures la formule  $\text{M}_{10,66} [ \quad ]_{1,33} \text{S}_{16}$  (voir notamment à ce sujet, W.H. ZACHARIASEN, "Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. The  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ - $\text{Ce}_3\text{S}_4$  Type of Structure". Acta Cryst. , (1949), 2, 57).

Les éléments alcalins ou alcalino-terreux peuvent être introduits dans ces lacunes cationiques, jusqu'à saturation ou non de ces dernières. La présence de cet élément au sein du sulfure ou sesquisulfure peut être mise en évidence par simple analyse chimique. Par ailleurs, les analyses en diffraction X montrent qu'il y a conservation de la

phase cristalline en  $\text{Th}_3\text{P}_4$  du sesquisulfure, avec dans certains cas, une modification plus ou moins important des paramètres de maille, fonction à la fois de la nature et de la quantité de l'élément alcalin ou alcalino-terreux introduit.

Dans le cas du sesquisulfure, la terre rare peut être plus particulièrement le cérium ou le lanthane. Encore plus particulièrement, le sesquisulfure de terre rare est un sesquisulfure  $\text{Ce}_2\text{S}_3$   $\gamma$  cubique.

Généralement, la quantité d'élément alcalin ou alcalino-terreux est d'au plus 50% de la quantité molaire en terre rare du sulfure ou du sesquisulfure.

Selon une autre caractéristique, la quantité molaire en alcalin ou alcalino-terreux est au moins égale à 0,1%, et avantageusement comprise entre 5% et 50% et plus particulièrement 5 et 20%, de la quantité molaire en terre rare.

On pourra encore citer comme sulfures de terre rare utilisables comme support dans le cadre de la présente invention, ceux décrits dans la demande de brevet européen EP-A-680930 à la description de laquelle on pourra se référer. Ces sulfures de terre rare comprennent au moins un élément alcalin et ils sont constitués de grains monocristallins entiers de taille moyenne d'au plus  $1,5\mu\text{m}$ . Ils sont obtenus par un procédé dans lequel on met en présence au moins un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec au moins un composé d'un élément alcalin et on chauffe le mélange en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Ces produits présentent par ailleurs une taille moyenne (granulométrie CILAS) généralement inférieure à  $2\mu\text{m}$ , plus particulièrement comprise entre 0,7 et  $1,5\mu\text{m}$ . Après une désagglomération dans des conditions douces, la taille moyenne peut être d'au plus  $1,5\mu\text{m}$  et avantageusement comprise entre 0,3 et  $0,8\mu\text{m}$ .

Le support de la composition comprend en outre une couche à base d'au moins un oxyde, déposée à sa surface du support.

Cette couche périphérique enrobant le support peut ne pas être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, cette couche de revêtement est uniforme et d'épaisseur contrôlée.

L'oxyde doit être susceptible de présenter des groupement  $-\text{OH}$  de surface. Il s'agit en outre généralement et de préférence d'un oxyde transparent. Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le support sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine dudit support. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes du type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium  $\text{ZrSiO}_4$  (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon une variante préférée, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, constituée de silice. Les oxydes précités présentent ainsi des groupements de surface du type  $\text{Al}-\text{OH}$ ,  $\text{Ti}-\text{OH}$  ou  $\text{Si}-\text{OH}$ .

On pourra se référer aussi en ce qui concerne un produit de ce type comprenant une telle couche, et son procédé de préparation, à la demande de brevet européen EP-A-620254.

Le second constituant de la composition de l'invention est le groupement présent en surface du support enrobé.

Ce groupement de surface est issu du dépôt d'un composé qui va maintenant être décrit, sur le support enrobé. Sans vouloir être lié par une théorie, on peut penser que le groupement est greffé ou adsorbé sur le support, par l'intermédiaire des groupements OH mentionnés plus haut.

Le composé déposé sur le support peut tout d'abord être choisi parmi les alcools gras insolubles dans l'eau.

Par alcools gras on entend des alcools primaires aliphatiques ayant au moins 8 atomes de carbone. On peut citer notamment les alcools gras en  $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ , plus particulièrement en  $\text{C}_8 - \text{C}_{25}$ .

On peut mentionner comme alcool intéressant l'alcool stéarique ou l'octadécanol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$ .

A titre d'exemple et dans le cas des composés du type alcool qui viennent d'être décrits et d'un support silice, on peut penser que le greffage avec le support est du type  $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ , R représentant le reste carboné de l'alcool.

Le composé peut aussi être choisi parmi les amines aliphatiques insolubles dans l'eau. On utilise généralement les amines dont la chaîne carbonée comporte au moins 10 atomes de carbone, plus particulièrement entre 10 et 35. La chaîne aliphatique de l'amine peut comporter éventuellement une liaison éthylénique. Comme amine on peut citer tout particulièrement l'oléylamine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ .

Toujours à titre d'exemple et dans le cas des composés du type amine qui viennent d'être décrits et d'un support silice, on peut penser que le greffage avec le support est du type  $\text{Si}-\text{N}-\text{R}$ , R représentant le reste carboné de l'amine.

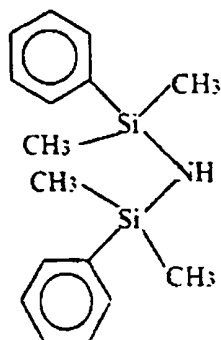
Le composé peut aussi être choisi parmi les silanes comprenant au moins un groupement alcoylé. On entend ici les produits de formule  $(\text{R})_4\text{Si}$ , les radicaux R représentant des groupements carbonés identiques ou différents, l'un d'eux au moins étant un radical alcoxy. Ces radicaux alcoxy peuvent être plus particulièrement des

radicaux méthoxy ou éthoxy. De préférence, l'un des autres radicaux est une chaîne carbonée d'au moins 8 atomes de carbone.

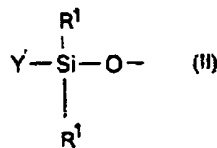
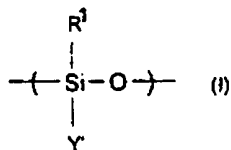
A titre d'exemple on peut mentionner l'octadécyltriméthoxysilane  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , le diméthyl-octadécylméthoxysilane  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ . Enfin, on peut utiliser plus particulièrement des silanes comprenant un groupement amino en bout d'une chaîne carbonée.

Dans le cas des composés du type silane, on peut penser que le greffage avec le support est du type support- $\text{O}-\text{Si}(\text{R})$ , R représentant les restes carbonés du silane.

Le composé peut encore être choisi parmi les silazanes, c'est à dire les produits de formule  $(\text{R})_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{R})_3$ , les radicaux R identiques ou différents représentant des groupements carbonés. Les silazanes peuvent être choisis parmi les diphenyldisilazanes, c'est à dire les produits de formule  $\Phi(\text{R})_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{R})_2\Phi$ , les radicaux R pouvant être plus particulièrement des radicaux alkyles. A titre d'exemple, on peut citer le 1,3 diphenyl 1,1,3,3,disilazane :



Enfin, le composé peut être choisi parmi les polyorganosiloxanes époxyfonctionnalisés. Il s'agit de produits du type silicone constitués de motifs de formule (I) et terminé par des motifs de formule (II) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

les symboles  $\text{R}^1$  sont semblables ou différents et représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux alkyles étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, et octyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué.

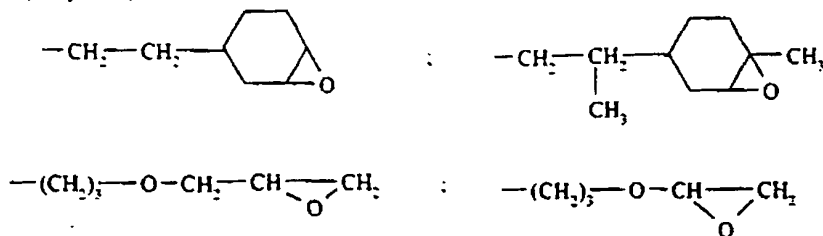
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,

les symboles Y' sont semblables ou différents et représentent :

- le groupement R<sup>1</sup>,
- et/ou un groupement époxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,
- et l'un au moins des symboles Y' représentant un groupement époxyfonctionnel.

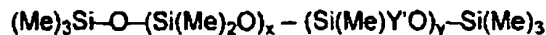
Les polyorganosiloxanes linéaires peuvent être des huiles de viscosité dynamique à 25°C. de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s à 25°C. généralement de l'ordre de 50 à 5 000 mPa.s à 25°C et, plus préférentiellement encore, de 100 à 600 mPa.s à 25°C. ou des gommes présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000. La viscosité dynamique à 25°C. de toutes les silicones considérées dans la présente description peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972.

Comme exemples de radicaux divalents reliant un groupement organofonctionnel du type époxy, on peut citer ceux inclus dans les formules suivantes :

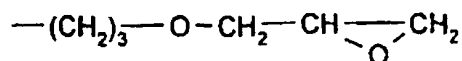


Selon une variante particulière, les radicaux R<sup>1</sup>, semblables ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

On peut citer plus particulièrement les produits de formule :



dans laquelle Y' représente :



et la somme  $x+y$  peut être notamment comprise entre 8 et 25. La valeur de  $y$  peut varier dans une large gamme, de préférence  $y$  est égal ou supérieur à 2,  $y$  pouvant même atteindre la valeur de 25.

Dans le cas des composés du type silicone à groupement époxyfonctionnel, on peut penser que c'est la fonction époxy qui réagit avec les groupements OH de la couche enrobante du support pour permettre le greffage ou l'adsorption.

Les compositions de l'invention se présentent généralement sous la forme d'une poudre constituée de particules dont la taille moyenne d'au plus  $5\mu\text{m}$ , plus particulièrement d'au plus  $2\mu\text{m}$ , encore plus particulièrement inférieure à  $1,5\mu\text{m}$ . Ces valeurs de granulométrie ont été obtenues en mettant en œuvre la technique de diffraction laser en utilisant un granulomètre de type CILAS.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Le procédé comprend une première étape dans laquelle on met en contact le support enrobé avec au moins un composé précité. Cette mise en contact permet une réaction de condensation du composé sur le support, notamment par réaction entre les liaisons support-OH et les groupements OH,  $\text{NH}_2$  ou NH, OR, ou époxy des différents composés.

On utilise une quantité de composé qui, habituellement, est comprise entre 0.5% et 5% et de préférence entre 0.5% et 2% en poids par rapport au support enrobé.

La mise en contact se fait de préférence dans un milieu solvant de type organique. Les solvants convenables sont notamment les solvants aromatiques, par exemple le xylène.

Lorsque l'on opère dans un milieu solvant concentré en support, la mise en contact se fait de préférence sous agitation cisailante ou avec broyage pour éviter l'agrégation du support.

Selon une variante préférée, on effectue la réaction de condensation en présence d'une base qui joue le rôle de catalyseur. Plus particulièrement, on utilise une base choisie parmi les amines, notamment les amino-alcools. On peut mentionner comme exemple la triéthanolamine.

Cette base est utilisée en une quantité suffisante pour rendre le milieu réactionnel basique. La quantité de base peut être ainsi comprise entre 0,05 et 0,2% en poids par rapport au support enrobé.

A l'issue de la réaction, on sépare la composition obtenue du milieu de réaction par tout moyen convenable.

L'invention concerne aussi les pigments colorés constitués par, ou comprenant au moins une composition du type qui vient d'être décrit ci-dessus.



Les compositions à base de sulfure ou les pigments selon l'invention possèdent un très bon pouvoir de coloration et un très bon pouvoir couvrant et, de ce fait, conviennent parfaitement à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques, peintures et autres.

Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrates de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les compositions ou les pigments selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyester thermodurcissables.

On peut également mettre en œuvre les compositions ou les pigments de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en œuvre les compositions ou les pigments de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en œuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

Ainsi, les compositions ou les pigments selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

Les compositions ou les pigments selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans les produits cosmétique, dans les glaçures ainsi que pour de nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les revêtements stratifiés notamment pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques.

Les compositions ou les pigments de l'invention peuvent être tout particulièrement utilisés dans le domaine des peintures.

Dans la présente description, le terme "peinture" est employé de manière générique. Il désigne tout revêtement de nature polymérique déposé sur un substrat et plus particulièrement les peintures à proprement parler (peintures aqueuses, peintures solvants, peintures poudres), les vernis, les lasures et les résines plastiques. On peut citer ainsi les peintures comprenant les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylrique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

Généralement, les compositions ou les pigments sont mis en œuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture et de 0.1 à 5% en poids du lasure.

Les peintures sont de préférence des peintures utilisées dans le secteur ménager et industriel en particulier le bâtiment et l'industrie automobile. Les substrats les plus courants sont le bois; les métaux et leur alliage tel l'acier, l'acier inox, l'aluminium, le cuivre, le fer; les matières plastiques et les verres minéraux; les ciments, plâtres et fibrociments.

Les compositions ou pigments de l'invention sont particulièrement intéressants pour les peintures pour tôles prépeintes pour emboutissage (du type dit "coil-coating"). Il s'agit de peintures industrielles servant à peindre généralement des panneaux métalliques qui seront emboutis après application de la peinture. Industriellement, ces peintures sont appliquées selon un procédé en continu par pulvérisation, séchage puis cuisson à haute température pendant des temps très courts. On demande donc à ce type de peinture une bonne souplesse ainsi qu'une bonne adhérence, on effectue à cet effet des tests de pliage. Ces peintures doivent en outre réticuler très rapidement, on utilise donc des systèmes avec catalyseur.

Ces peintures doivent avoir aussi une bonne tenue extérieure et la dispersion des pigments doit être optimisée. En effet les épaisseurs de peinture déposées peuvent être très faibles, de l'ordre d'une dizaine de microns par exemple.

L'invention concerne de ce fait les peintures, notamment du type ci-dessus, comprenant une composition ou un pigment tel que décrit plus haut.

Des exemples vont maintenant être donnés.

## EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation de compositions ou pigments selon l'invention.

On part d'un pigment à base d'un sesquisulfure de terre rare du type décrit notamment dans l'exemple 2 de la demande de brevet européen EP-A-620254. Il s'agit d'un sesquisulfure de cérium  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  dopé au sodium dans un rapport molaire Na/Ce de 0.2 et enrobé d'une couche de silice dans un rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Ce}_2\text{S}_3$  de 4,6%. Ce pigment constitue le produit comparatif 1.

On prépare une suspension du pigment précité à 55% d'extrait sec dans du xylène à l'aide d'un disperseur équipé d'une pale défloculeuse à 900 tours/minutes. On ajoute de la triéthanolamine rendant le milieu basique à raison de 0,1% par rapport au pigment. On incorpore ensuite le composé à greffer à raison de 1% par rapport au pigment. Enfin on broie le mélange pendant 20 minutes à 4000 tours/minutes. A l'issue du broyage on évapore la phase solvant de manière à obtenir une poudre.

On prépare ainsi 7 pigments en y greffant les composés donnés ci-dessous.

Tableau 1

Pigment	Composé greffé
1 comparatif	-
2	oléylamine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$
3	octadécanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$ .
4	l'octadécyltriméthoxysilane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
5	diméthyl octadécylméthoxysilane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$
6	1.3 diphényl 1.1.3.3. disilazane
7	$(\text{Me})_3\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O})_x-(\text{Si}(\text{Me})\text{Y}'\text{O})_y-\text{Si}(\text{Me})_3$ avec Y' : $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$ et x=21 et y=4
8	$(\text{Me})_3\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O})_x-(\text{Si}(\text{Me})\text{Y}'\text{O})_y-\text{Si}(\text{Me})_3$ avec Y' : $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$ et x=23 et y=2

Pour vérifier que le composé a bien été greffé, on met en œuvre un test de dispersion dans l'eau du pigment séché (mesure de compatibilité du pigment dans des solvants polaires) et une mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur le pigment séché.

On donne dans le tableau 2 ci-dessous les résultats obtenus.

Tableau 2

Pigment	angle de mouillage avec l'eau	test de dispersion dans l'eau
2	135	flottaison
3	140	flottaison
4	127	flottaison
5	150	flottaison
7	129	flottaison
8	150	flottaison
1 comparatif	0	dispersion

Les pigments traités ont bien un comportement hydrophobe: ils ne se dispersent plus dans l'eau et les angles de contact avec l'eau sont supérieurs à 90°. Les résultats ne sont pas donnés pour le produit 6 car, dans ce cas, le test n'est pas pertinent pour établir le greffage, la molécule utilisée pour le greffage n'est en effet pas suffisamment hydrophobe. Les exemples suivants montreront indirectement pour ce produit que la molécule utilisée a bien été greffée en fait sur le pigment.

#### EXEMPLE 2

Cet exemple montre les propriétés des pigments de l'invention dans leur application en peinture et dans une formulation du type polyester-mélatamine.

##### Préparation de la base de broyage :

La base de broyage est préparée à partir des constituants suivants :

URALAC SN800 (résine polyester)	31.64 g
CYMEL 303 (agent de réticulation mélatamine)	20.87 g
BYK 354 (agent d'étalement)	2.77 g
SOLVESCO 150 (75%) DOWANOL PNB (25%) (solvants)	16.98 g
pigment	27.74 g

On ajoute 120 g de billes de verre de un millimètre de diamètre.

Le mélange est broyé à l'aide d'un disperseur équipé d'un disque en Téflon pendant 20 minutes à 7000 tours par minutes. Après le broyage, on récupère le broyat en filtrant sur une toile de 100 microns.

Préparation de la peinture :

La peinture est préparée à partir de la base de broyage obtenue précédemment avec les constituants suivants :

base de broyage	54,08 g
URALAC SN800 (résine polyester)	89,06 g
SOLVESSO150 (75%) DOWANOL PNB (25%) (solvants)	6,51 g
CYCAT 4040 (catalyseur acide paratoluène sulfonique PTSA)	1 g

Conditions de séchage:

Les essais comportent une phase de séchage à l'air d'une heure (temps nécessaire pour l'évaporation des solvants). Les conditions de réticulation sont une température de 140°C et une durée de vingt minutes. Pour les essais d'évaluation de la tenue thermique, un balayage en température a été effectué de 200°C à 300°C pour des temps de 2 minutes.

On donne ci-dessous les différentes propriétés obtenues pour la peinture comprenant des pigments selon l'invention ou selon l'art antérieur.

Colorimétrie

Conditions de mesure :

Les mesures colorimétriques sont effectuées suivant la norme ISO 7724 à l'aide d'un spectrocolorimètre DATACOLOR DC3890.

Les conditions de mesure sont les suivantes:

- spéculaire exclue (on ne mesure que l'intensité rétrodiffusée)
- les ultraviolets sont filtrés à 100%
- les résultats sont exprimés sous le couple illuminant/observateur C/10°

Les mesures ont été réalisées sur des cartes à contraste, la peinture étant appliquée à 150 microns humides. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

30'SÉCHAGE AIR, 20' 140°C

COLORIMÉTRIE LÉNÉTA

Pigment	FOND BLANC			FOND NOIR		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1 comparatif	42,97	56,41	58,01	38,59	47,83	51,38
5	42,81	56,21	58,01	38,54	47,62	51,32
4	42,52	56,58	57,3	36,76	45,26	47,97
6	42,93	56,15	57,37	38,68	48,04	51,79
2	42,78	55,87	57,72	39,51	49,17	52,81
3	42,87	55,98	56,7	38,17	46,32	48,34
7	42,71	56,49	58,37	37,74	46,84	50,13
8	43,06	56,63	58,18	38	46,79	50,4

On constate à partir du tableau 3 que la teinte des peintures incorporant des pigments de l'invention ne subit pratiquement aucune variation.

Brillance

Conditions de mesure :

La brillance est évaluée suivant les normes NFT 30-064 et DIN 6753 à l'aide d'un brillance-mètre (MICROGLOSS BYK GARDNER). En fonction de l'état de surface de la peinture à tester, on sélectionne l'angle qui est le plus résolutif pour différencier les échantillons: les mesures ont été faites à un angle de 20° et 60°. Les peintures sont appliquées sur une plaque en verre, les peintures sont appliquées au tire-film à une épaisseur de 150 microns.

Les résultats sont donnés dans le tableau 4 qui suit.

Tableau 4

30'SÉCHAGE AIR, 20' 140°CBRILLANCE VERRE

Pigment	BRILLANCE 20°	BRILLANCE 60°
1 comparatif	58	89
5	71	94
4	67	90
6	62	90
2	70	93
3	58	90
7	61	90
8	80	97

On note une amélioration de la brillance pour les peintures incorporant les pigments de l'invention.

#### Opacité

L'évaluation de l'opacité est effectuée de la manière suivante :

La peinture à tester est appliquée sur des films en polyester à 50, 100 et 150 microns en humide. Pour chaque film, on mesure l'épaisseur sèche déposée (à l'aide d'une jauge d'épaisseur (Fisher)), la couleur sur un fond blanc et la couleur sur un fond noir. Ensuite pour chaque épaisseur, on calcule l'écart de teinte ( $dE^*$ ) entre le fond blanc et le fond noir. On trace la courbe de l'écart de teinte en fonction l'épaisseur pour chaque peinture. Enfin on extrapole pour chaque peinture l'écart de teinte à une épaisseur identique pour chaque échantillon. Les résultats sont donnés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

**30'SÉCHAGE AIR, 20' 140°C****OPACITÉ PET**

Pigment	dE* à 40µm
1 comparatif	7,6
5	8
4	6,4
6	9,1
2	7,3
3	7,8
7	7,5
8	9,2

Le produit 4 améliore très sensiblement l'opacité et le produit 2 a aussi un effet sensible. Les autres produits ont peu d'incidence.

**Rhéologie**

La rhéologie des peintures a été évaluée au rhéomètre rotatif CARRIMED CSL 100 en effectuant un balayage en gradient de vitesse de 0 à 100 s<sup>-1</sup> puis un palier à 100 s<sup>-1</sup> et une descente en gradient de vitesse de 100 à 0 s<sup>-1</sup>. Ces mesures permettent d'évaluer le comportement rhéologique de la peinture et d'appréhender l'effet dispersant des additifs greffés à la surface des pigments. La qualité de la dispersion est évaluée à l'aide de deux paramètres : la viscosité à 100 s<sup>-1</sup> et le comportement rhéologique de la peinture (newtonien ou rhéofluidifiant). Les résultats sont donnés dans le tableau 6 ci-dessous.



Tableau 6

Pigment	Comportement	Viscosité à 100 s <sup>-1</sup> (Pa.s)
1 comparatif	newtonnien	3,8
5	newtonnien	2,7
4	rhéofluidifiant	2,7
6	newtonnien	2,5
2	rhéofluidifiant	2,8
3	newtonnien	2,3
7	rhéofluidifiant	2
8	rhéofluidifiant	2,5

On constate par ces mesures que les peintures comprenant un pigment selon l'invention ont une meilleure dispersion; la viscosité de ces peintures est plus basse que celle comprenant un pigment non traité. Les pigments de l'invention offrent donc une plus grande facilité et une plus grande souplesse d'utilisation dans le milieu d'application que ceux de l'art antérieur.

#### Tenue mécanique

Différents tests ont été mis en œuvre afin d'évaluer la souplesse et l'adhérence des films de peinture. L'adhérence est évaluée par un test de quadrillage (norme ISO 2409) : on effectue au cutter un quadrillage de 100 carreaux de un millimètre de côté : on applique un ruban adhésif sur le quadrillage: on retire le scotch et on évalue l'état du quadrillage par une note allant de 0 (aucun décollement de la peinture) à 5 (la peinture est complètement décollée).

La souplesse du feuil de peinture est testée à l'aide des tests suivants :

- le test d'embouti ERICHSEN (norme ISO 1520) : une bille d'acier est appliquée à une contrainte et une vitesse constante sur l'envers de la plaque à tester, cette bille déforme la plaque, on note la distance de pénétration de la bille à laquelle la peinture commence à se fissurer.

- le test de déformation à l'aide d'un mandrin cylindro-conique : la plaque de peinture à tester est déformée sur un mandrin cylindro-conique; on note le rayon de courbure du mandrin auquel la peinture commence à se fissurer.

Les résultats sont donnés dans les tableaux 7 et 8 ci-dessous.

Tableau 7  
Résultats en adhérence

30'SÉCHAGE AIR, 20' 140°C

PLAQUE AL36

Pigment	Adhérence
1 comparatif	0
5	0
4	0
6	0
2	0
3	0
7	0
8	0

Tableau 8  
Résultats en souplesse

30'SÉCHAGE AIR, 20' 140°C

PLAQUE AL36

Pigment	Emboutit Erichsen v=5,8mm/min)	Mandrin cylindro-conique
1 comparatif	6.1	*
5	6.1	*
4	5.2	*
6	6.1	*
2	6.2	*
3	6	*
7	6.3	*
8	6.4	*

\* dans tous les cas on n'a pas observé de craquelure de la peinture en utilisant le plus petit rayon de courbure du mandrin.

La présence de composés greffés sur les pigments de l'invention n'altère ni la souplesse du feuil de peinture ni son adhérence. On peut donc penser que les

composés greffés sont bien restés à la surface du pigment et qu'il n'y a eu aucune migration aux interfaces du feuillet sinon les valeurs données ci-dessus seraient mauvaises.

#### Tenue aux acides:

La tenue aux acides est évaluée sur la peinture sèche

On dépose une goutte d'acide sulfurique à 90% dans l'eau sur le film de peinture à tester. On mesure les variations de teinte toutes les minutes à l'aide d'un colorimètre équipé d'acquisition de mesure automatique et dans les conditions de mesure données plus haut au paragraphe colorimétrie. Les résultats sont exprimés en donnant la vitesse initiale à laquelle la teinte varie ( $dE^*/min$ ). Les résultats sont donnés dans le tableau 9 qui suit.

Tableau 9

Pigment	$dE^*/min$
1 comparatif	0.37
5	0.26
4	0.28
6	0.25
2	0.31
3	0.51
7	0.28
8	0.33

Les pigments selon l'invention ont un effet protecteur prononcé. En ce qui concerne le produit 3, celui-ci présente par ailleurs des avantages certains pour d'autres critères comme la rhéologie ou la tenue thermique.

#### Tenue thermique des peintures

Les peintures "coil-coating" ont des températures de cuisson relativement élevées. Il est donc nécessaire d'évaluer la tenue thermique des pigments. En effet sous l'action de la chaleur, le pigment peut s'oxyder et passer de la forme sulfure à la forme sulfate de terre rare. Pour cela les peintures sont réticulées à différentes températures (de 200 à 280°C) pendant une durée de deux minutes. La brillance est mesurée pour chaque peinture. On prendra comme référence les échantillons réticulés à 200°C.

Les résultats de suivi de brillance sont donnés dans le tableau 10 qui suit et dans lequel est indiquée la variation de brillance  $\Delta$  entre 200°C et 280°C.

Tableau 10

PLAQUE AL36, TENUE THERMIQUE SÉCHAGE AIR 30'  
2' FOUR, SUIVI BRILLANCE 20°

Pigment	$\Delta$
1 comparatif	22%
5	16%
4	3%
6	20%
2	12%
3	13%
7	11%
8	18%

En terme de variation de brillance, on note une nette amélioration pour les peintures incorporant les pigments de l'invention.

#### Vieillessement

Le test de vieillissement est du type QUVA. Il se fait dans les conditions suivantes :

Conditions d'irradiation : lampe UVA avec un pic centré à 340 nm.

Température de chambre : 60°C.

Cycle de fonctionnement : 4 heures d'irradiation en phase sèche à une température de 60°C puis 4 heures de condensation à l'obscurité à une température de 60°C.

L'humidité est apportée en réchauffant un bac d'eau situé au fond de l'appareil (on produit donc de l'eau vapeur) puis cette eau se condense sur les plaques de peintures.

On mesure la demi-vie de brillance (c'est le temps nécessaire pour que la brillance initiale de la peinture chute de moitié).

On note aussi le temps pour que la peinture ait un écart de teinte ( $dE^*$ ) de 10.

Le tableau 11 ci-dessous récapitule les résultats de vieillissement.

Tableau 11

pigment	1/2 vie de brillance	t pour dE*=10
5	20	22
4	20	26
6	18	19
2	16	19
3	22	27
7	25	49
8	18	21
1 comparatif	18	20

Les temps sont exprimés en cycles de 8 heures.

Les produits 3, 4, 5 et 7 améliorent nettement la tenue au vieillissement de la peinture.

### EXEMPLE 3

Cet exemple décrit une application d'un pigment de l'invention dans un plastique.

On mélange au cube tournant des granulés de Polyamide 12 (Rilsan AMN D naturel de la société Atochem non protégé contre les UV) avec le pigment (1% en poids) (soit le pigment 1 comparatif, soit le pigment 7) et un agent "fixatif" le stéarate de butyle (0.05 %).

On extrude le mélange sur une extrudeuse double vis de diamètre 30 mm (ZSK 30 de Werner & Pfleiderer) puis on effectue un moulage par injection sur presse Arburg 35 T (allrounder 350-90 220D) à 220°C pour obtenir des plaquettes de dimensions 48 x 40 x 4 mm. Ces plaquettes sont soumises à un test de vieillissement accéléré XENOTEST (ISO 4892) aux conditions suivantes :

Conditions d'irradiation : lampe à arc xénon avec filtres suprax simulant un éclairage solaire à peu près cent fois plus intense. l'irradiance est réglée à 65 W/m<sup>2</sup>

Température de chambre : 30°C

Cycle de fonctionnement : 27 minutes d'irradiation en phase sèche à t=30°C puis 3 minutes d'irradiation en phase humide à t=30°C. L'apport d'humidité se fait par aspersion directement d'eau liquide sur les plaques à tester par le moyen de buses.

On mesure l'écart de teinte (dE\*) au bout de 2500 heures. On obtient les résultats donnés dans le tableau 12 ci-dessous :

Tableau 12

Pigment	dE*
1 comparatif	2,3
7	1,5

Le pigment de l'invention améliore nettement la tenue au vieillissement du plastique.

En conclusion, il apparaît des propriétés données ci-dessus que le traitement de l'invention conduit bien à des pigments sur lesquels les composés précités sont bien greffés.

En outre, les composés greffés ne se désorbent pas lors de la mise en formulation et lors du séchage des peintures. Il n'y aucune migration des composés aux interfaces du feuil de peinture. Ce point est essentiel pour l'adhérence de la peinture avec son support et les autres couches de vernis ou de peinture qui peuvent être appliquées. En effet, dans les applications industrielles des peinture, il n'est pas rare que les pièces métalliques soit peintes par plusieurs couches de peinture (primaire d'adhésion, couche d'apprêt et vernis). Au contraire, les additifs ou agents tensioactifs usuels servant à disperser les pigment se désorbent en partie et altèrent l'adhésion de la peinture.

Le greffage ou l'adsorption des composés organiques a un double rôle. Il offre une barrière à l'eau et à l'oxygène et un effet compatibilisant avec la peinture ce qui améliore la dispersion de ces pigments.

## REVENDICATIONS

### 1- Composition comprenant :

- un support à base d'un sulfure de terre rare qui contient au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux dont une partie au moins est incluse dans le réseau cristallin dudit sulfure;
- une couche enrobant au moins en partie ledit support et à base d'au moins un oxyde susceptible de présenter des groupements OH de surface;

caractérisée en ce qu'elle présente sur sa surface des groupements issus du dépôt sur le support enrobé d'au moins un composé choisi parmi les alcools gras insolubles dans l'eau, les amines aliphatiques insolubles dans l'eau, les silanes comprenant au moins un groupement alcoxylé, les silazanes ou les polyorganosiloxanes époxyfonctionnalisés.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les alcools gras en  $C_8 - C_{30}$ , plus particulièrement en  $C_8 - C_{25}$ .

3- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les amines aliphatiques dont la chaîne carbonée comporte au moins 10 atomes de carbone, plus particulièrement entre 10 et 35 atomes de carbone.

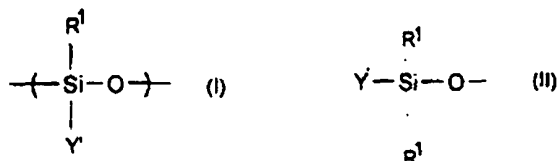
4- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les silanes comprenant un groupement méthoxy ou éthoxy.

5- Composition selon l'une des revendications 1 et 4, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les silanes comprenant une chaîne carbonée d'au moins 8 atomes de carbone.

6- Composition selon l'une des revendications 1, 4 et 5, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les silanes comprenant un groupement amino en bout d'une chaîne carbonée.

7- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les diphenyldisilazanes.

8- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé précité est choisi parmi les polyorganosiloxanes époxyfonctionnalisés constitués de motifs de formule (I) et terminé par des motifs de formule (II) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

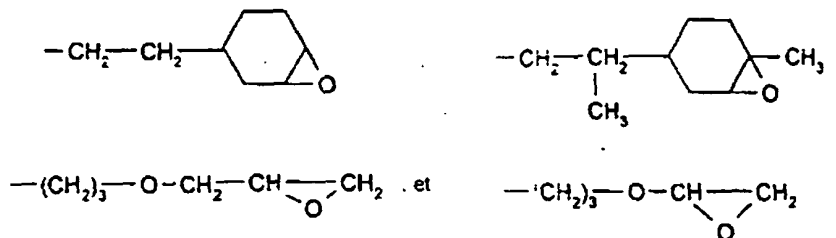
les symboles  $\text{R}^1$  sont semblables ou différents et représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux alkyles étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, et octyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone.

les symboles  $\text{Y}^*$  sont semblables ou différents et représentent :

- le groupement  $\text{R}^1$ ,
- et/ou un groupement époxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,
- et l'un au moins des symboles  $\text{Y}^*$  représentant un groupement époxyfonctionnel.

9- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les groupements époxyfonctionnels sont choisis parmi les groupements suivants :





10- Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que les symboles  $R^1$ , semblables ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone.

11- Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le sulfure de terre rare est constitué de grains monocristallins entiers de taille moyenne d'au plus 1.5 $\mu$ m.

12- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sulfure de terre rare est un sesquisulfure.

13- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité d'élément alcalin et/ou d'alcalino-terreux est d'au plus 50% de la quantité molaire en terre rare et en ce qu'elle est notamment comprise entre 5 et 50% de cette quantité.

14 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sulfure présente une structure cristallographique du type  $Th_3P_4$ .

15- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élément alcalin est le lithium, le sodium ou le potassium.

16- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sulfure est le sesquisulfure de cérium  $Ce_2S_3$   $\gamma$  cubique.

17- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde susceptible de présenter des groupements OH de surface est choisi parmi la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de titane, le zircon et les oxydes de terres rares.

18- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en contact le support enrobé avec au moins un composé précité ce par quoi on effectue une réaction de condensation du composé sur le support;
- on sépare la composition obtenue du milieu de réaction.

19- Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction de condensation en présence d'une base.

20- Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on utilise une base choisie parmi les amines, plus particulièrement les amino-alcools.

21- Procédé selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisé en ce qu' on effectue la mise en contact du support enrobé avec au moins un composé précité dans un solvant.

22- Pigment coloré, caractérisé en ce qu'il est constitué par, ou en ce qu'il comprend au moins une composition selon l'une des revendications 1 à 17.

23- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent une composition ou un pigment coloré tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 17 et 22.

24- Peinture, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition ou un pigment coloré tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 17 et 22.

25- Peinture selon la revendication 24, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une résine du type acrylique ou polyester.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/03393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09C1/00 C09C3/08 C09C3/12 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 620 254 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 19 October 1994 (1994-10-19) cited in the application the whole document	1
A	---	11-17
Y	EP 0 679 700 A (TOYO INK MFG CO) 2 November 1995 (1995-11-02) claims 1-18	1
A	---	4, 6, 23
A	EP 0 803 550 A (MERCK PATENT GMBH) 29 October 1997 (1997-10-29) claims 1-18	1, 4, 5, 18, 19, 21, 23
	---	
	---/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2001

Date of mailing of the international search report

06/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

b. International Application No  
PCT/FR 00/03393

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 649 887 A (DOW CORNING ASIA LTD) 26 April 1995 (1995-04-26) claims 1-5	1
A	FR 2 692 587 A (BAYER ITALIA SPA) 24 December 1993 (1993-12-24) the whole document	1
A	GB 1 203 360 A (HENKEL&CIE) 26 August 1970 (1970-08-26) the whole document	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0620254 A	19-10-1994	FR 2703999 A	21-10-1994
		AT 142241 T	15-09-1996
		AU 664945 B	07-12-1995
		AU 5937094 A	20-10-1994
		BR 9401500 A	07-03-1995
		CA 2121428 A	17-10-1994
		DE 69400456 D	10-10-1996
		DE 69400456 T	06-03-1997
		DK 620254 T	23-09-1996
		ES 2094628 T	16-01-1997
		GR 3021771 T	28-02-1997
		JP 2579282 B	05-02-1997
		JP 7011050 A	13-01-1995
		KR 188370 B	01-06-1999
		US 5401309 A	28-03-1995
EP 0679700 A	02-11-1995	JP 8012903 A	16-01-1996
		US 5719206 A	17-02-1998
EP 0803550 A	29-10-1997	JP 10072210 A	17-03-1998
		US 5846310 A	08-12-1998
EP 0649887 A	26-04-1995	JP 7118577 A	09-05-1995
FR 2692587 A	24-12-1993	IT 1254974 B	11-10-1995
		DE 4315382 A	23-12-1993
		US 5589222 A	31-12-1996
GB 1203360 A	26-08-1970	AT 287653 B	10-02-1971
		BE 726078 A	27-06-1969
		FR 1604304 A	11-10-1971
		JP 49045465 B	04-12-1974

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C ande internationale No  
PCT/FR 00/03393

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C09C1/00 C09C3/08 C09C3/12 C09D7/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09C C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 octobre 1994 (1994-10-19) cité dans la demande le document en entier	1
A	---	11-17
Y	EP 0 679 700 A (TOYO INK MFG CO) 2 novembre 1995 (1995-11-02) revendications 1-18	1
A	---	4, 6, 23
A	EP 0 803 550 A (MERCK PATENT GMBH) 29 octobre 1997 (1997-10-29) revendications 1-18 ---	1, 4, 5, 18, 19, 21, 23
	--- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier 'Z' document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 mars 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/04/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé LIBBERECHT, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D .nde Internationale No

PCT/FR 00/03393

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 649 887 A (DOW CORNING ASIA LTD) 26 avril 1995 (1995-04-26) revendications 1-5	1
A	FR 2 692 587 A (BAYER ITALIA SPA) 24 décembre 1993 (1993-12-24) le document en entier	1
A	GB 1 203 360 A (HENKEL&CIE) 26 août 1970 (1970-08-26) le document en entier	1,2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C indice internationale No

PCT/FR 00/03393

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0620254 A	19-10-1994	FR 2703999 A	21-10-1994
		AT 142241 T	15-09-1996
		AU 664945 B	07-12-1995
		AU 5937094 A	20-10-1994
		BR 9401500 A	07-03-1995
		CA 2121428 A	17-10-1994
		DE 69400456 D	10-10-1996
		DE 69400456 T	06-03-1997
		DK 620254 T	23-09-1996
		ES 2094628 T	16-01-1997
		GR 3021771 T	28-02-1997
		JP 2579282 B	05-02-1997
		JP 7011050 A	13-01-1995
		KR 188370 B	01-06-1999
		US 5401309 A	28-03-1995
EP 0679700 A	02-11-1995	JP 8012903 A	16-01-1996
		US 5719206 A	17-02-1998
EP 0803550 A	29-10-1997	JP 10072210 A	17-03-1998
		US 5846310 A	08-12-1998
EP 0649887 A	26-04-1995	JP 7118577 A	09-05-1995
FR 2692587 A	24-12-1993	IT 1254974 B	11-10-1995
		DE 4315382 A	23-12-1993
		US 5589222 A	31-12-1996
GB 1203360 A	26-08-1970	AT 287653 B	10-02-1971
		BE 726078 A	27-06-1969
		FR 1604304 A	11-10-1971
		JP 49045465 B	04-12-1974